

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-113828

(43) 公開日 平成8年(1996)5月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 1 F	8/14	Z		
A 0 1 N	25/34	B		
D 0 1 D	5/34			
D 0 1 F	1/10			

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-273091

(22) 出願日 平成6年(1994)10月13日

(71) 出願人 000228073

日本エステル株式会社
愛知県岡崎市日名北町4番地1

(72) 発明者 綿奈部 昇

福井県鯖江市御幸町2丁目10番14号

(72) 発明者 石田 保

福井県鯖江市長泉寺町2丁目6番22号

(74) 代理人 弁理士 松井 光夫

(54) 【発明の名称】 防虫性芯鞘型複合繊維

(57) 【要約】

【目的】 防虫効果を長期間持続し得ると共に、安価な芯鞘型複合繊維を提供する。

【構成】 鞘部及び芯部から成る複合繊維において、芯部が防虫剤を含むポリオレフィンであり、かつ鞘部がポリエステルであることを特徴とする繊維。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 鞘部及び芯部から成る複合繊維において、芯部が防虫剤を含むポリオレフィンであり、かつ鞘部がポリエステルであることを特徴とする繊維。

【請求項2】 更に芯部に、平均分子量が3,500~20,000であり、かつ25℃における粘度が15,000~100,000センチポイズである脂肪族系ポリエステルを含む請求項1記載の繊維。

【請求項3】 更に芯部に、平均粒径 D_{50} が0.001~0.010 μm である二酸化チタン及び/又は二酸化ケイ素を含む請求項1又は2記載の繊維。

【請求項4】 芯部対鞘部の体積比が、20/80~80/20である請求項1~3のいずれか一つに記載の繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は芯鞘型複合繊維に関し、更に詳しくは、防虫性を持つ芯鞘型複合繊維に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、繊維に防虫性を付与する方法としては、N,N-ジエチルトアラミド(DEET)やチオシノ酢酸イソブチル等の防虫剤により後加工処理する方法、あるいは予め糸糸前のポリマー中に芳香族カルボン酸エステル等の防虫剤を練り込む方法等が知られている。

【0003】 しかし、前者の方法では、繊維表面への防虫剤の付着が弱く、防虫効果を長期間持続することができなと共に、耐洗性が高いという欠点があった。後者の方法としては、例えば特開平5-279920号公報に、低粘性の防虫剤を脂肪族系ポリエステルと混合してギアポンプによって送液可能な粘性になった混合液を調製し、この混合液をポリエステルポリマーの糸糸直前において、ポリエステルポリマー中に急速混練した後、これを糸糸することを特徴とする防虫性ポリエステル繊維の製造方法が記載されている。しかし、該方法では、溶融温度が280~300℃と高いポリエステル繊維の場合には、防虫剤を高温で添加しなければならない。従って、防虫剤が劣化を受け、防虫効果を長期間持続することができないという問題があった。更には、添加の際、防虫剤の揮発が多くなり、防虫剤を効率良く繊維中に練り込むことができず、コスト的に不利であり、かつ作業環境的にも好ましくないという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、防虫効果を長期間持続し得ると共に、安価な芯鞘型複合繊維を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、鞘部及び芯部から成る複合繊維において、芯部が防虫剤を含むポリオレフィンであり、かつ鞘部がポリエステルであることを、

2

特徴とする繊維である。

【0006】 本発明の複合繊維は、芯部に防虫剤を含む。従って、鞘部を形成するポリエステルポリマーが隔壁となって防虫剤の急激な揮発が防止される。芯部がポリオレフィンで形成されているために、防虫剤添加を比較的低温で実施でき、防虫剤の揮発及び劣化が少ない。従って、防虫効果を長期間に亘って持続できる。また、防虫剤添加の際、その揮発が少ないため、コスト的にも、また作業環境的にも優れている。

【0007】 本発明の複合繊維の芯部を構成するポリオレフィン、溶融防糸可能で繊維形成性を有する重合体であり、かつその溶融温度が好ましくは130~180℃、特に好ましくは130~150℃である。溶融温度が上記範囲を超えては、防虫剤添加の際に、防虫剤の劣化及び揮発が激しく好ましくない。溶融温度が上記範囲未満では、防糸性不良が生じ好ましくない。例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、低密度線形ポリエチレン等のポリエチレン、アイソククチックポリプロピレン、ポリ-1-メチルペンテン、ポリエチレンポリブチレン共重合体、ポリエチレンアクリレート共重合体、及びその他の共重合ポリオレフィン系重合体等が挙げられる。

【0008】 複合繊維の鞘部を形成するポリマーは、ポリエステルであり、例えばポリエチレンテトラレート、ポリエチレンソフタレート、ポリテトラメチレンテトラレート、ポリエチレンオキシベンゾエート、ポリブチレンテトラレート、ポリメタキシメチレンテトラレート、ポリ1,4-ジメチルシクロヘキサンテトラレート、ポリピロラクトン及びこれらを成分とするコポリエステル等が挙げられる。本発明に使用されるポリエステルポリマーは、いわゆるファイバークレードのもので通常18,000~22,000の数平均分子量を持つものが好ましい。

【0009】 本発明において、芯部に含まれる防虫剤は、上記ポリオレフィンと良く相溶し、ポリオレフィンと混合する際の温度において安定性を有し、更に防虫効果が高くかつ安全な化合物を選択することが好ましい。例えば、オルトジアルキルフタレート、イソジアルキルフタレート、テレジアルキルフタレート等の芳香族カルボン酸エステル類、ジアルキルアジバート、ジアルキルフマレートあるいはマレイン酸エステル類等が挙げられる。上記化合物中、アルキル基の炭素数は好ましくは1~8である。芳香族カルボン酸エステル類がより好ましく使用される。該防虫剤は、複合繊維中に好ましくは0.1~10重量%、特に好ましくは0.5~2重量%含まれる。上記範囲未満では、防虫効果を十分に発揮することができず、上記範囲を超えても、顕著な効果の増加は認められず、コストの増加につながるため好ましくない。

【0010】 本発明の複合繊維は、更に芯部に、平均粒

3

径 D_{50} が好ましくは $0.001 \sim 0.010 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.002 \sim 0.005 \mu\text{m}$ である二酸化チタン及び/又は二酸化ケイ素（以下では徐放化剤ということがある）を含むことができる。これにより、芯部に含まれた防虫剤を更に効率良く、長期間に亘って徐々に揮散させることができるため好ましい。平均粒径が上記範囲未満では分散不良が生じ、上記範囲を超えては上記効果を有効に発揮することができず好ましくない。該徐放化剤は、防虫剤100重量部に対して好ましくは10～100重量部、特に好ましくは25～45重量部含まれる。上記範囲未満では、上記効果を十分に発揮することができず、上記範囲を超えても、顕著な効果の増加は認められず、また、繊維物性が変わるので好ましくない。

【0011】本発明の芯鞘型複合繊維において、芯部と鞘部の体積比は、好ましくは $20/80 \sim 80/20$ 、特に好ましくは $30/70 \sim 40/60$ である。芯部体積が上記下限値未満では、防虫剤を十分添加することができず防虫効果が低い。芯部体積が上記上限値を超えては、製品の強度、硬度等が低下するため好ましくない。

【0012】上記防虫剤及び希望により徐放化剤を芯部に添加する方法は、好ましくは下記の通りである。

【0013】防虫剤及び希望により徐放化剤を液状分散媒体と混合する。液状分散媒体は、防虫剤、徐放化剤及び液状分散媒体の合計量に対して、好ましくは30～70重量%、特に好ましくは40～50重量%となるように含まれる。上記範囲を超えては、紡糸性が低下し、均質な繊維が得難く、上記範囲未満では、防虫剤及び徐放化剤をポリオレフィン中に均一に分散することが困難となり好ましくない。上記混合物の調製は、まず上記配合比で各成分を、例えば三本ローラー、ボールミル、サンドミル、アトライター、ニーダー等、又はこれらの組合わせを用いて混練することにより行うことができる。

【0014】次に、このようにして調製された混合物は、別途溶解されたポリオレフィンに好ましくは130～180℃、特に好ましくは130～150℃で均一に混合される。上記範囲未満の温度ではポリオレフィン中に防虫剤及び徐放化剤を均一に混練することができず、上記範囲を超える温度では防虫剤の劣化及び発煙が激しくなり好ましくない。上記ポリオレフィンとの混合は、例えば、二軸押出機を用いて上記温度に溶解されたポリオレフィン中に、ブランジャーポンプ又はギアポンプで計量された上記混合物をサイドフィードすることにより実施し得る。

【0015】次に、別途溶解された上記ポリエステルを鞘部として、多成分紡糸機を使用して、紡糸され、本発明の複合繊維を製造する。

【0016】ここで使用する液状分散媒体としては特に制限はなく、特公3-47327号公報に記載されたものを挙げることができる。例えば、ジオクチルブタ

4

ート、ジイソデシルアジペート等の可塑剤、大豆油、あまに油、エポキシ化大豆油、エポキシ化あまに油等の植物油及びエポキシ化植物油、流動パラフィン、液状ポリブテン、ノニオン系界面活性剤、液状ポリエステル等の公知の液状分散媒体を用いることができる。耐熱性、分散安定性等の点から液状ポリエステルを用いることが好ましい。液状ポリエステルとは、ポリカルボン酸とポリオールとを主成分として反応させて得られるポリエステル結合を三個以上有するものであり、脂肪族系及び芳香族系ポリエステルが挙げられる。脂肪族系ポリエステルが特に好ましい。

【0017】脂肪族系ポリエステルとしては、例えば特開平5-279920号公報に記載されたものを挙げることができる。即ち、脂肪族系ポリエステルとしては、芯部を形成するポリオレフィンへの注入が困難にならない程度で、高い粘度を有し、加熱減量が少なく、更に上記ポリオレフィンとの反応性が低く、高分子状態を維持し得るものを用いることが好ましい。このような脂肪族系ポリエステルとしては、25℃における粘度が好ましくは15,000～100,000センチポイズである。粘度が上記範囲を超えては、ポリオレフィンへの注入が困難になるため好ましくない。また、その平均分子量は、好ましくは3,500～20,000、特に好ましくは4,000～20,000である。平均分子量が上記範囲を超えては、上記と同じくポリオレフィンへの注入が困難になるため好ましくない。更に、加熱減量が2%以下、水酸基価が20mg KOH/g以下の脂肪族系ポリエステルを用いることが好ましい。ここで、上記加熱減量は10℃/分で60℃から310℃まで加熱した場合の値を示した。

【0018】上記のような脂肪族系ポリエステルとしては、例えばアジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸又はグルタル酸等の脂肪族ジカルボン酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、ペンチレングリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のグリコールとあるいはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリアルキレングリコールとを共重合したものの、又はこれらの脂肪族ジカルボン酸とグリコールとより得られるポリエステルの少なくとも一方の末端をプロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール等の一価アルコールで封鎖したものを用いられる。脂肪族系ポリエステルの酸成分としては、好ましくはアジピン酸、セバシン酸が用いられ、またグリコール成分としては、好ましくはエチレングリコール又は1,3-ブタンジオールが用いられる。また、ポリエステルの末端を封鎖する一価のアルコールとしてはプロピルアルコールが好ましい。

【0019】以上のようにして製造された本発明の芯鞘型複合繊維は、好ましくはシート、不織布等として使用

され、防虫性を長期間持続させることができる。

【0020】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

【0021】

【実施例】以下の実施例、比較例においては下記の化合物を使用した。

＜防虫剤＞芳香族カルボン酸系防虫剤（マルカマイトE D、商標、大阪化成株式会社製、25℃における粘度が13センチポイズの液状防虫剤）

＜二酸化チタン＞

平均粒径 D_{50} ：0.002 μ m

＜液状分散媒体＞セシン酸系ポリエステル（平均分子量8,000、25℃における粘度70,000センチポイズ、加熱減量2.1重量%、水酸基価12.0mg KOH/g）

【0022】

【実施例1】上記の防虫剤50重量部、二酸化チタン20重量部及び液状分散媒体30重量部を三本ロールにて混練して混合物を調製した。次に、バレル温度140℃に設定した二軸押出機にて溶融したポリエチレン（以下ではPEと略すことがある）100重量部に、上記混合物2重量部をサイドフィードして混練し、芯成分とした。次に、数平均分子量21,000のポリエチレンテレフタレート（以下ではPETと略すことがある）を鞘成分として芯鞘型複合繊維を紡糸した。これを常法に従って延伸して線度6.0デニールの本発明の複合繊維を製造した。該複合繊維は、芯部対鞘部の体積比が50/50であった。該複合繊維中の防虫剤の含有量は0.72重量%であった。

【0023】該複合繊維について、防虫剤の残存率及びコナヒョウダニに対する忌避率の経時変化を調べた。また、該複合繊維とポリエステル繊維（レギュラー繊維）の夫々50重量部からなる混練繊維について、コナヒョウダニに対する忌避率の経時変化を調べた。

【0024】防虫剤の含有量は、該複合繊維を溶解した後、ガスクロマトグラフィーで分析して測定したものである。残存率は、防虫剤の含有量を添加量で割った値を百分率で表示したものである。

【0025】コナヒョウダニに対する忌避率は、大阪府立公衆衛生研究所法式に従い、直径3cmのシャーレを粘性シート上に置き、その周囲に6個の同一シャーレを

中央のシャーレと接するように置き、周囲の6個のシャーレには、防虫性を付与した本発明の複合繊維（処理区）と防虫性を付与していない未処理の繊維（無処理区）を交互に入れ、各繊維上に粉末飼料0.05gを置く一方、中央のシャーレには粉末飼料を入れずダニのみを入れ、湿度75%に保って、25℃の高温気中で24時間放置し、周囲の6個のシャーレに侵入したダニの数を数え、以下の式により忌避率を求めた。

【0026】忌避率(%) = $\left[\frac{\text{無処理区の侵入ダニ数} - \text{処理区の侵入ダニ数}}{\text{無処理区の侵入ダニ数}} \right] \times 100$

【0027】

【実施例2】二酸化チタンを添加せず、防虫剤及び液状分散媒体を夫々50重量部混練して混合物を調製した以外は、実施例1と同じにして複合繊維を製造した。該繊維の線度は6.0デニールであり、芯部対鞘部の体積比が50/50であった。該複合繊維中の防虫剤の含有量は0.68重量%であった。

【0028】次に、実施例1と同じく、防虫剤の残存率及びコナヒョウダニに対する忌避率の経時変化を調べた。

【0029】

【比較例1】上記の防虫剤50重量部及び液状分散媒体50重量部を三本ロールにて混練して混合物を調製した。

【0030】次に、実施例1で使用したと同一の数平均分子量21,000のPET100重量部に対して、上記の混合物3重量部を添加した後、これをポリマー流路に設けたスタティックミキサー（ケニックス社製）及びBKMミキサー（ズルサー社製）を用いて急速混練させ、その後常法に従って紡糸し、これを延伸して線度7.78デニールの防虫性ポリエステル繊維を製造した。紡糸した糸を延伸するにあたっては、防虫剤が蒸発するのを抑制するため、乾燥における熱セット温度を130℃以下にした。

【0031】次に、実施例1と同じく、防虫剤の残存率及びコナヒョウダニに対する忌避率の経時変化を調べた。

【0032】以上の結果を表1に示す。

【0033】

【表1】

表 1

	実施例 1		実施例 2		比較例 1	
	A	B	A	B	A	B
防虫剤残存率 (重量%)						
生産時	90.0	-	86.0	-	75.0	-
一年後	88.0	-	83.0	-	68.0	-
忌避率 (%)						
生産時	99.0	92.4	99.0	92.0	90.3	88.6
一年後	98.6	90.8	96.3	90.0	85.6	78.4

A : 防虫繊維 100重量%

B : 防虫繊維 50重量%+レギュラー繊維 50%

実施例 1 の繊維は、従来の練り込み方法で製造した防虫性ポリエステル繊維である比較例 1 に比べて、防虫剤残存率は生産時及び一年経過後共に著しく高い。実施例 1 の繊維の忌避率は、比較例 1 に比べて、防虫繊維のみ及び防虫繊維とレギュラー繊維の混合繊維のいずれの場合にも、生産時及び一年経過後共に優れている。この様に、実施例 1 の繊維は、比較例 1 に比べて、忌避率の経時的低下は著しく小さく、防虫効果を長期間持続し得ることが分かった。実施例 2 は、二酸化チタンを添加しなかったものである。実施例 2 の繊維の防虫剤残存率は、比較例 1 に比べて、生産時及び一年経過後共に著しく高い。繊維の忌避率も、実施例 2 の繊維は、比較例 1

に比べて、防虫繊維のみ及び防虫繊維とレギュラー繊維の混合繊維のいずれの場合にも、生産時及び一年経過後共に優れている。従って、上記と同様に実施例 2 の繊維も、比較例 1 に比べて、忌避率の経時的低下は著しく小さく、防虫効果を長期間持続し得ることが分かった。

【0034】一方、実施例 1 及び 2 から、二酸化チタンを添加することにより防虫剤を徐々に揮散せしめ、防虫効果を更に長期間に亘って維持し得ることが分かった。

【0035】

【発明の効果】本発明は、防虫効果を長期間持続し得ると共に、安価な芯鞘型複合繊維を提供する。